

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-284491

(43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.CI.

G03F 7/11
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-018273

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.2000

(72)Inventor : HIROSAKI TAKAKO

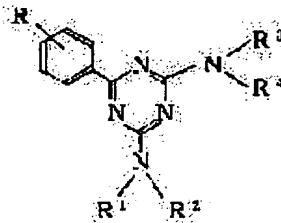
IGUCHI ETSUKO
KOBAYASHI MASAICHI

(30)Priority

Priority number : 11020506 Priority date : 28.01.1999 Priority country : JP

(54) SUBSTRATE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHOGRAPHY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a substrate material composition for lithography which makes it possible obtain resist patterns of a rectangular shape in a cross-sectional shape and has a high etch rate characteristic dealing with the trend toward thinner films of photoresist films by consisting of the composition of an organic solvent prepared by dissolving a specific benzoguanamine derivative or its oligomer and an inorganic acid and organic acid having a sulfur-containing acide residue or their ester.



SOLUTION: This composition consists of the organic solvent prepared by dissolving (A) the benzoguanamine derivative or its oligomer expressed by formula and (B) the inorganic acid and organic acid having the sulfur-containing acide residue or their ester. In the formula, R is a hydrogen atom or hydrocarbon group; at least two among R1, R2, R3, R4 are the substituents selected from a hydroxyalkyl group and alkoxyalkyl group and the balance is the hydrogen atom. The hydroxyalkyl groups among R1 to R4 are preferably hydroxy lower alkyl group and more particularly preferably a hydroxymethyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3456937

[Date of registration] 01.08.2003

*** NOTICES ***

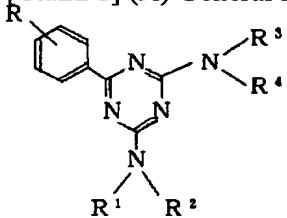
JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) General formula [** 1]



It is the substrate material constituent for lithography which consists of an organic solvent which dissolved an inorganic acid with the benzoguanamine derivative expressed with (R in a formula is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, at least two in R1, R2, R3, and R4 are the substituent chosen from a hydroxyalkyl radical and an alkoxyalkyl group, and the remainder is a hydrogen atom) or its oligomer, and (B) sulfur content acid residue, organic acids, or those ester.

[Claim 2] (B) The substrate material constituent for lithography according to claim 1 whose component is what contains an organic sulfonic acid at least.

[Claim 3] (B) Claim 1 whose loadings of a component are 0.1 - 10 weight section to the (A) component 100 weight section, or the substrate material constituent for lithography given in either of 2.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] this invention relate to the substrate material constituent for lithography which a cross section configuration can give a rectangular resist pattern, and have a high dirty rate property corresponding to thin film-izing of a photoresist film in more detail, without cause phenomena generate in the pattern lower part, such as skirt length and a vena contracta, by the new substrate material constituent for lithography, and prepare between a substrate and a resist layer even if it use excimer laser light, an electron ray, an X-ray, etc. as the light source.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to prevent it since the standing wave which originates in reflection from the substrate of exposure light causes trouble to formation of a detailed resist pattern when manufacturing a detailed semiconductor device using photolithography, preparing an antireflection film between a resist layer and a substrate generally is performed.

[0003] By the way, in order for short wavelength-ization of exposure light to progress and to use excimer laser light, such as KrF and ArF, or an electron ray, an X-ray, etc. with detailed-ization of a semiconductor integrated circuit in recent years, the antireflection film corresponding to the light of such short wavelength has been needed. and as an antireflection film in the case of using this excimer laser light as an exposure light The constituent which makes the main constituent the cross linking agent for carrying out heat bridge formation of the extinction nature matter for carrying out extinction of the resin for coat formation and the reflected light and them is examined variously. Until now for example The cross linking agent permuted by the hydroxyalkyl radical or the alkoxyalkyl group, The substrate material for lithography containing the color and the acrylic resin of a benzophenone system, a diphenylsulfone system, or a sulfoxide system is proposed (JP,8-87115,A, JP,9-292715,A, JP,10-228113,A, etc.).

[0004] On the other hand, the substituent which has extinction nature in the frame of the resin for coat formation is introduced, and giving extinction nature to the resin for coat formation is examined. As such a thing A kino RINIRU derivative radical with the ring substituent which uses a quinolinyl group, N and O, or S as a hetero atom until now, The antireflection coating constituent which consists of cross linking agents, such as a resin binder containing a phenan TORENIRU radical, an acridinyl radical, or an alkylene anthryl radical, and glycoluryl, (JP,10-204328,A), The resin which was made to carry out the polymerization of the color which has the substituent which has an anthracene ring, a naphthalene ring, etc. in an epoxy resin, and was obtained, And the antireflection coating constituent which is mainly concerned with two components, such as an antireflection coating constituent (WO 97/No. 07145 official report) which uses cross linking agents, such as a melamine, a urea, benzoguanamine, and glycoluryl, as a principal component, is proposed.

[0005] However, such substrate material and a coating constituent Although the effect of a standing wave is suppressed with the conventional pattern dimension and the cross-section configuration of a resist pattern can be improved to some extent As opposed to the exposure light of the short wavelength corresponding to the pattern dimension in recently which improvement in much more precision was required and was made detailed more The effectiveness is still insufficient and the actual condition is that produce phenomena, such as skirt length and vena contracta, in the pattern lower part, and a cross-section configuration is not acquired for a rectangular resist pattern to a substrate in the resist pattern formed actually. In addition, about the coating constituent which blended the extinction nature matter, it is submitted as a solution technical problem also with new this sublimating and also polluting equipment. Moreover, although what consists of a hexamethoxy methyl melamine, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and 2, and 4-dimethylbenzene sulfonic acid is proposed as an antireflection-film ingredient (JP,10-301268,A), with such an ingredient, a

standing wave cannot fully be inhibited, but control of a resist pattern is difficult.

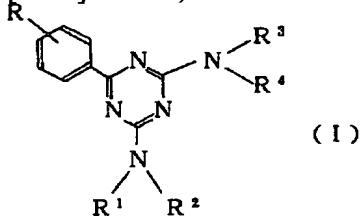
[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention be the basis of such a situation, and it be make for the purpose of offer the substrate material constituent for lithography which a cross section configuration give a rectangular resist pattern to a substrate, and have a high dirty rate property corresponding to thin film-lizing of a photoresist film, without cause phenomena generate in the pattern lower part, such as skirt length and a vena contracta, even if it use excimer laser light, an electron ray, an X-ray, etc. as the light source for more detailed processing.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention for the constituent which consists of an organic solvent which dissolved the guanamine derivative of specific structure, or that oligomer and specific acids being effective in the case of more detailed pattern formation based on a header and this knowledge, as a result of repeating research variously about the substrate material constituent for ***** lithography between a substrate and a resist layer.

[0008] That is, this invention is the (A) general formula [** 2].



The substrate material constituent for lithography which consists of an organic solvent which dissolved an inorganic acid with the benzoguanamine derivative expressed with (R in a formula is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, at least two in R1, R2, R3, and R4 are the substituent chosen from a hydroxyalkyl radical and an alkoxyalkyl group, and the remainder is a hydrogen atom) or its oligomer, and (B) sulfur content acid residue, organic acids, or those ester is offered.

[0009]

[Embodiment of the Invention] In the substrate material constituent for lithography of this invention, the benzoguanamine derivative expressed with said general formula (I) or its oligomer is used as a (A) component. In a general formula (I), aliphatic series saturation or an unsaturated hydrocarbon radical, an aroma aliphatic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, etc. are mentioned as a hydrocarbon group of the R. These hydrocarbon groups may be permuted by still more nearly another substituent.

[0010] Moreover, as a hydroxyalkyl radical of R1-R4, a hydroxy low-grade alkyl group is desirable, and especially a hydroxymethyl group is desirable. On the other hand, as an alkoxyalkyl group, a low-grade alkoxy low-grade alkyl group is desirable, and a methoxymethyl radical, an ethoxy methyl group, a propoxy methyl group, a butoxy methyl group, etc. are especially desirable. These R1-R4 may be mutually the same, and although you may differ, those at least two pieces are said hydroxyalkyl radical or an alkoxyalkyl group, and the remainder needs to be a hydrogen atom.

[0011] Latter one is desirable, although one amino group may be permuted by two substituents chosen from the hydroxyalkyl radical and the alkoxyalkyl group and may be permuted [as the benzoguanamine derivative expressed with this general formula (I), or its oligomer,] by one or more substituents of two amino groups chosen from the hydroxyalkyl radical and the alkoxyalkyl group, respectively. In addition to the above-mentioned substituent, the benzoguanamine derivative of said general formula (I) or its oligomer may have substituents, such as a carboxyl group and an acyl group, further. Such a substituent may exist in any of R, R1, R2, R3, and R4.

[0012] As an example of such a compound, the low nuclide (made in Sanwa Chemical, BX55H) of methoxymethyl-ized benzoguanamine [Cymel 1123 and methoxymethyl(following, the same) by Mitsui Cyanamid]-ized butoxy methylation benzoguanamine (Cymel 1123-10), butoxy methylation benzoguanamine (Cymel 1128), carboxyl group content methoxymethyl-ized ethoxy methylation benzoguanamine (Cymel 1125-80), and benzoguanamine etc. is mentioned. In these, carboxyl group content methoxymethyl-ized ethoxy methylation benzoguanamine (Cymel 1125-80) is especially desirable. In this invention, the benzoguanamine derivative of this (A) component or its oligomer may be used independently, and may be used combining two or more sorts.

[0013] In this invention constituent, an inorganic acid or an organic acid with sulfur content acid residue is

used as a (B) component. As an inorganic acid with the above-mentioned sulfur content acid residue, although a sulfuric acid, a sulfurous acid, a thiosulfuric acid, etc. are mentioned, especially a sulfuric acid is desirable. On the other hand, there is an organic sulfonic acid as an organic acid with sulfur content acid residue. Moreover, there are an organic sulfate, an organic sulfite, etc. as those ester. In these, it is an organic sulfonic acid, for example, general formula R5-X, especially. (II)

The compound expressed with (the hydrocarbon group and X which it has or R5 in a formula does not have a substituent are a sulfonic group) is desirable.

[0014] In the above-mentioned general formula (II), as a hydrocarbon group of R5, the thing of carbon numbers 1-20 may be desirable, the thing or the thing of partial saturation of saturation is sufficient as this hydrocarbon group, and it may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any.

Moreover, as a substituent, halogen atoms, such as a fluorine atom, a sulfonic group, a carboxyl group, a hydroxyl group, the amino group, a cyano group, etc. are mentioned, for example, and these one substituent may be introduced and may be introduced. [two or more]

[0015] Although an aromatic hydrocarbon radical, for example, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, etc. are sufficient as the hydrocarbon group of R5, its phenyl group is desirable especially in these. Moreover, one or more alkyl groups of carbon numbers 1-20 may be combined with the ring of these aromatic hydrocarbon radicals. The thing or the thing of partial saturation of saturation is sufficient as the hydrocarbon group of the above-mentioned carbon numbers 1-20, and they may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. in addition, one or more substituents, such as halogen atoms, such as a fluorine atom, a sulfonic group, a carboxyl group, a hydroxyl group, an amino group, and a cyano group, come out, and this ring may be permuted. Especially as such an organic sulfonic acid, a nonafluorobutane sulfonic acid, methansulfonic acid, trifluoro methansulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, or those mixture are suitable from the point of the configuration improvement effect of the resist pattern lower part.

[0016] although the inorganic acid, the organic acids, or those ester of this (B) component may be used independently, and you may use in this invention constituent combining two or more sorts and those loadings change with classes of acid to be used -- the component 100 weight section (aforementioned [A]) -- receiving -- usually -- 0.1 - 10 weight section -- it is preferably chosen in the range of 1 - 8 weight section.

[0017] There is especially no limit that what is necessary is just what may dissolve the aforementioned (A) component and the (B) component as an organic solvent used in this invention constituent. As such a thing, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, cyclopentanone, Ketones, such as a cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, 2-heptanone, 1 and 1, and a 1-trimethyl acetone Ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Propylene glycol and propylene glycol mono-acetate or these monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as cyclic ether like dioxane, and ethyl lactate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts. Although there is especially no limit about the amount of these organic solvents used, it is desirable to use so that the sum density of the aforementioned (A) component and the (B) component may become about 5 - 20% of the weight.

[0018] In this invention constituent, improvement in spreading nature and the surfactant for striae SHON prevention can be added by request. as such a surfactant -- Sir -- chlorofluocarbon SC-103, SR-100 (Asahi Glass Co., Ltd. make), EF-351 (northeast fertilizer company make), and Fluorad Fc- fluorochemical surfactants, such as 431, Fluorad Fc-135, Fluorad Fc-98, Fluorad Fc-430, and Fluorad Fc-176 (Sumitomo 3 M company make), are mentioned, and the addition is good to choose in less than 2000 ppm to the solid content of a constituent.

[0019] The substrate material constituent for lithography of this invention does not ask a negative mold and a positive type, but if negatives can be developed using an alkali water solution, any resists can use it. The positive resist which contains a naphthoquinonediazide compound and novolak resin as an example of such a resist, The positive resist containing the compound which generates an acid by exposure, the compound with which it decomposes an acid and the solubility over an alkali water solution increases, and alkali fusibility resin, Although there are a positive resist containing the alkali fusibility resin which has the radical on which the compound and acid which generate an acid by exposure decompose into, and the solubility over an alkali water solution increases, negative resist containing the compound which generates an acid by exposure, a cross linking agent, and alkali fusibility resin, etc. It is not necessarily limited to these.

[0020] First, if one example of the suitable operation of the substrate material constituent for lithography of this invention is explained, after carrying out rotation spreading of the constituent of this invention with a spinner etc., it will heat-treat at the temperature of 100-300 degrees C, and the substrate material layer of 0.05-0.5-micrometer thickness will be formed for example, on a substrate. The constituent of this invention causes crosslinking reaction at this temperature, and it becomes insoluble to an alkali solution. Thus, after forming a substrate material layer, on this, rotation spreading of the resist layer is carried out with a spinner etc., it dries and a resist layer is prepared. Subsequently, this is irradiated for example, with a contraction projection aligner etc. through the mask pattern of a request of radiations, such as KrF or ArF excimer laser light. Next, if it heat-treats and the development of this is carried out using a developer, for example, an alkaline water solution like a 1 - 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution, it is a positive type and an exposure part is a negative mold, dissolution removal of the unexposed part will be carried out alternatively, and a resist pattern faithful to a mask pattern will be formed.

[0021]

[Effect of the Invention] without cause phenomena generate in the pattern lower part, such as skirt length and vena contracta, even if it use excimer laser light, an electron ray, an X-ray, etc. as the light source by prepare between a substrate and a resist layer for more detailed processing, to a substrate, a cross section configuration can give a rectangular resist pattern, and the substrate material constituent for lithography of this invention have the advantage of have a high dirty rate corresponding to thin film-izing of the photoresist film.

[0022]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0023] Example 1 Cymel 1125-80 (trade name of Mitsui Cyanamid make and carboxyl group content methoxymethyl-ized ethoxy methylation benzoguanamine) 100g and 5g of dodecylbenzenesulfonic acid were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 950g, and the substrate material solution was prepared. Spinner spreading of the above-mentioned substrate material solution was carried out on the silicon wafer, desiccation processing was performed for 90 seconds at 90 degrees C, subsequently it heated for 5 minutes at 180 degrees C, and the substrate material layer with a thickness of 1000A was formed. Next, the film which consists of a chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604" chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-P034" or a chemistry magnification mold negative-mold photoresist "TDUR-N908" (all are the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) on the above-mentioned substrate material layer was formed on the respectively separate wafer. After exposing to each wafer using contraction projection aligner NIKON NSR-2005EX8A (NIKON CORP. make) through a mask pattern, the photoresist pattern was obtained by performing heat-treatment for 90 seconds at 130 degrees C on a hot plate, carrying out a development in a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight subsequently, and washing with pure water. When each obtained resist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), each cross section of all the resist pattern lower parts was perpendicular.

[0024] In example 2 example 1, the photoresist pattern was obtained by the same approach except having replaced with dodecylbenzenesulfonic acid in a substrate material solution, and having used methansulfonic acid. When the obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), each cross section of the resist pattern lower part was perpendicular.

[0025] In example 3 example 1, the photoresist pattern was obtained by the same approach except having replaced with dodecylbenzenesulfonic acid in a substrate material solution, and having used the nonafluorobutane sulfonic acid. When the obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), each cross section of the resist pattern lower part was perpendicular.

[0026] In example 4 example 1, it replaced with dodecylbenzenesulfonic acid in a substrate material solution, and using benzenesulfonic acid and monohydrate, the addition was set to 3.5g and the photoresist pattern was obtained by the same approach except having used a chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604" or "TDUR-P034." When the obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), each cross section of the resist pattern lower part was perpendicular.

[0027] In example 5 example 1, it replaced with dodecylbenzenesulfonic acid in a substrate material solution, and using 2-naphthalene sulfonic acid and monohydrate, the addition was set to 3.5g and the photoresist pattern was obtained by the same approach except having used the chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-P034." When the obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), the cross section of the resist pattern lower part was perpendicular.

[0028] In example 6 example 1, it replaced with dodecylbenzenesulfonic acid in a substrate material solution, and using 1 and 2-ethane disulfonic acid, the addition was set to 3.5g and the photoresist pattern was obtained by the same approach except having used the chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604." When the obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), the cross section of the resist pattern lower part was perpendicular.

[0029] In example 7 example 1, the sulfuric acid was used instead of dodecylbenzenesulfonic acid in a substrate material solution, the addition was set to 3.5g, and the photoresist pattern was obtained by the same approach except having used the chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604." When the obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), the cross section of the resist pattern lower part was perpendicular.

[0030] Example 8BX-55H(trade name of made in [Sanwa Chemical] and guanamine oligomer)1g and 0.1g of trifluoro methansulfonic acid were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 24g, and the substrate material solution was prepared. Spinner spreading of the above-mentioned substrate material solution was carried out on the silicon wafer, it heated for 90 seconds at 150 degrees C, and the substrate material layer of 1000A of thickness was formed. Next, the film which consists of a chemistry magnification mold positive type photoresist "TArF 6a-37" (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) was made to form on the above-mentioned substrate material layer. After exposing to the above-mentioned wafer using an ArF aligner, heat-treatment was performed for 90 seconds at 110 degrees C on the hot plate, subsequently the development was carried out using the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and the photoresist pattern was obtained by washing with pure water. Etching system OAPM-406 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) is used by using the obtained photoresist pattern as a mask. Etchant CF4/O2 (95/5), pressure 200mTorr, the stage temperature of 20 degrees C, When etching processing was carried out in high frequency output 300W and the photoresist film at that time and the etching rate (A/min) of a substrate material layer were measured, photoresist film "TArF 6a-37" was 814A / min, and substrate material layers were 447A / min. It was 1.82 when asked for the selection ratio (etching rate of the etching rate / substrate material layer of a photoresist layer) from now on.

[0031] Example of comparison 1 screw (4-hydroxyphenyl) sulfone 60g and Cymel 1125-80 (Mitsui Cyanamid make) 60g were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 1200g, and the substrate material solution was prepared. The substrate material layer with a thickness of 1000A was formed by carrying out spinner spreading on a silicon wafer, heating this substrate material solution for 90 seconds at 90 degrees C, and heating it for 90 seconds at 180 more degrees C. Next, the film which consists of a chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-DP604" chemistry magnification mold positive type photoresist "TDUR-P034" or a chemistry magnification mold negative-mold photoresist "TDUR-N908" (all are the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) was formed on the above-mentioned substrate material layer at the respectively separate substrate. After exposing to each substrate using contraction projection aligner NIKON NSR-2005EX8A (NIKON CORP. make) through a mask pattern, the photoresist pattern was obtained by performing heat-treatment for 90 seconds at 130 degrees C on a hot plate, carrying out a development in a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight subsequently, and washing with pure water. When each obtained resist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), about the pattern obtained from the positive type photoresist, skirt length was accepted in the resist pattern lower part, and the vena contracta was accepted in the resist pattern lower part about the pattern obtained from the negative-mold photoresist.

[0032] Example of comparison 2 hexamethoxy methyl melamine 100g and 5g of dodecylbenzenesulfonic acid were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 950g, and the substrate material solution was prepared. The photoresist pattern was obtained by the same actuation as the example 1 of a comparison using this substrate material solution. When each obtained pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), the effect of a standing wave was large and the resist pattern of desired line breadth was not obtained.

[Translation done.]

SUBSTRATE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHOGRAPHY

?

Patent number: JP2000284491
Publication date: 2000-10-13
Inventor: HIROSAKI TAKAKO; IGUCHI ETSUKO; KOBAYASHI MASAICHI
Applicant: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD
Classification:
- International: G03F7/11; H01L21/027
- european:
Application number: JP20000018273 20000127
Priority number(s): JP19990020506 19990128; JP20000018273 20000127

Abstract of JP2000284491

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a substrate material composition for lithography which makes it possible to obtain resist patterns of a rectangular shape in a cross-sectional shape and has a high etch rate characteristic dealing with the trend toward thinner films of photoresist films by consisting of the composition of an organic solvent prepared by dissolving a specific benzoguanamine derivative or its oligomer and an inorganic acid and organic acid having a sulfur-containing acide residue or their ester. **SOLUTION:** This composition consists of the organic solvent prepared by dissolving (A) the benzoguanamine derivative or its oligomer expressed by formula and (B) the inorganic acid and organic acid having the sulfur-containing acide residue or their ester. In the formula, R is a hydrogen atom or hydrocarbon group; at least two among R1, R2, R3, R4 are the substituents selected from a hydroxyalkyl group and alkoxyalkyl group and the balance is the hydrogen atom. The hydroxyalkyl groups among R1 to R4 are preferably hydroxy lower alkyl group and more particularly preferably a hydroxymethyl group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-284491

(P2000-284491A)

(43)公開日 平成12年10月13日 (2000.10.13)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 F 7/11
H 0 1 L 21/027

識別記号

5 0 3

F I

G 0 3 F 7/11
H 0 1 L 21/30

テ-マコ-ド^{*} (参考)

5 0 3
5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-18273(P2000-18273)
(22)出願日 平成12年1月27日 (2000.1.27)
(31)優先権主張番号 特願平11-20506
(32)優先日 平成11年1月28日 (1999.1.28)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(72)発明者 廣▲崎▼ 貴子
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(72)発明者 井口 悅子
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(72)発明者 小林 政一
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(74)代理人 100071825
弁理士 阿形 明 (外1名)

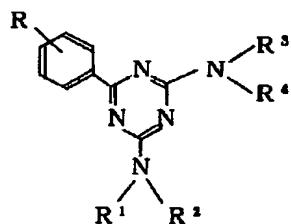
(54)【発明の名称】 リソグラフィー用下地材組成物

(57)【要約】

【課題】 エキシマレーザー光などの短波長光を光源としても、バターン下部に発生する据引きやくびれなどの現象を起こすことなく、断面形状が矩形のレジストパターンを与え、かつホトレジスト膜の薄膜化に対応した高エッチレート特性を有する、基板とレジスト層との間に施こすリソグラフィー用下地材組成物を提供する

【解決手段】 有機溶剤に、(A)一般式

【化1】



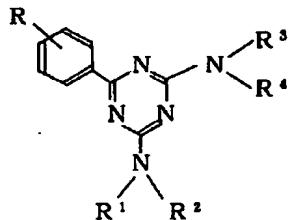
オリゴマー及び(B)硫黄含有酸残基をもつ無機酸、有機酸又はそれらのエステルを溶解して、リソグラフィー用下地材組成物とする。

(Rは水素原子又は炭化水素基、R¹、R²、R³及びR⁴の中の少なくとも2個は、ヒドロキシアルキル基及びアルコキシアルキル基の中から選ばれる置換基、残りは水素原子)で表わされるベンゾグアニン誘導体又はその

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式

【化1】



(式中のRは水素原子又は炭化水素基であり、R¹、R²、R³及びR⁴の中の少なくとも2個は、ヒドロキシアルキル基及びアルコキシアルキル基の中から選ばれる置換基であり、残りは水素原子である)で表わされるベンゾグアナミン誘導体又はそのオリゴマー及び(B)硫黄含有酸残基をもつ無機酸、有機酸又はそれらのエステルを溶解した有機溶剤からなるリソグラフィー用下地材組成物。

【請求項2】 (B) 成分が、少なくとも有機スルホン酸を含有するものである請求項1記載のリソグラフィー用下地材組成物。

【請求項3】 (B) 成分の配合量が、(A)成分100重量部に対し、0.1～10重量部である請求項1又は2のいずれかに記載のリソグラフィー用下地材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なリソグラフィー用下地材組成物、さらに詳しくは、基板とレジスト層との間に設けることで、エキシマレーザー光や電子線、X線などを光源として用いても、パターン下部に発生する据引きやくびれなどの現象を起こすことなく、断面形状が矩形のレジストパターンを与えることができ、かつホトレジスト膜の薄膜化に対応した高エッチレート特性を有するリソグラフィー用下地材組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ホトリソグラフィーを利用して微細な半導体素子を製造する場合、照射光の基板からの反射に起因する定在波が、微細なレジストパターンの形成に支障をきたすことから、それを防止するために、一般にレジスト層と基板との間に反射防止膜を設けることが行われている。

【0003】ところで、近年、半導体集積回路の微細化とともに、照射光の短波長化が進み、KrFやArFなどのエキシマレーザー光、あるいは電子線やX線などが用いられるようになってきたため、このような短波長の光に対応する反射防止膜が必要となってきた。そして、このエキシマレーザー光を照射光として用いる場合の反射防止膜としては、被膜形成用樹脂、反射光を吸光する

ための吸光性物質及びそれらを熱架橋するための架橋剤を主構成成分とする組成物が種々検討され、これまでに例えば、ヒドロキシアルキル基やアルコキシアルキル基で置換された架橋剤、ベンゾフェノン系、ジフェニルスルホン系あるいはスルホキシド系の染料及びアクリル系樹脂を含有するリソグラフィー用下地材が提案されている（特開平8-87115号公報、特開平9-292715号公報、特開平10-228113号公報など）。

【0004】一方、被膜形成用樹脂の骨格に、吸光性をもつ置換基を導入して、被膜形成用樹脂に吸光性を付与することが検討され、このようなものとして、これまでにキノリニル基、N、O若しくはSをヘテロ原子とする環置換基をもつキノリニル誘導体基、フェナントレン基、アクリジニル基又はアルキレンアントリル基を含有する樹脂バインダー及びグリコールウリルなどの架橋剤からなる反射防止コーティング組成物（特開平10-204328号公報）、エポキシ樹脂にアントラセン環やナフタレン環などをもつ置換基を有する染料を重合させて得られた樹脂、及びメラミン、尿素、ベンゾグアミン、グリコールウリルなどの架橋剤を主成分とする反射防止コーティング組成物（WO97/07145号公報）などの2成分を主とする反射防止コーティング組成物が提案されている。

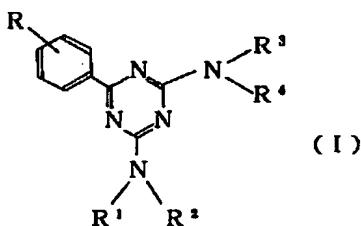
【0005】しかしながら、このような下地材やコーティング組成物は、従来のパターン寸法では定在波の影響を抑え、ある程度レジストパターンの断面形状を改善しうるもの、最近における、より一層の精度の向上が要求され、より微細化されたパターン寸法に対応する短波長の照射光に対しては、その効果がまだ不十分であり、現実に形成されるレジストパターンでは、パターン下部に据引きやくびれなどの現象を生じ、基板に対して断面形状が矩形のレジストパターンが得られないのが実情である。そのほか、吸光性物質を配合したコーティング組成物については、これが昇華して装置を汚染することも新たな解決課題として提起されている。また、反射防止膜材料としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸からなるものも提案されているが（特開平10-301268号公報）、このような材料では、定在波を十分に抑止することができず、レジストパターンのコントロールがむずかしい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、より微細な加工のためにエキシマレーザー光や電子線、X線などを光源として用いても、パターン下部に発生する据引きやくびれなどの現象を起こすことなく、基板に対して断面形状が矩形のレジストパターンを与え、かつホトレジスト膜の薄膜化に対応した高エッチレート特性を有するリソグラフィー用下地材組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、基板とレジスト層との間に施すリソグラフィー用下地材組成物について種々研究を重ねた結果、特定の構造のグアナミン誘導体又はそのオリゴマーと特定の酸類を溶解した有機溶剤からなる組成物が、より微細なパターン形成の際に有効であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、(A)一般式
【化2】

(式中のRは水素原子又は炭化水素基であり、R¹、R²、R³及びR⁴の中の少なくとも2個は、ヒドロキシアルキル基及びアルコキシアルキル基の中から選ばれる置換基であり、残りは水素原子である)で表わされるベンゾグアミン誘導体又はそのオリゴマー及び(B)硫黄含有酸残基をもつ無機酸、有機酸又はそれらのエステルを溶解した有機溶剤からなるリソグラフィー用下地材組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のリソグラフィー用下地材組成物においては、(A)成分として、前記一般式(I)で表わされるベンゾグアミン誘導体又はそのオリゴマーが用いられる。一般式(I)において、Rのうちの炭化水素基としては、脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、芳香脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、さらに別の置換基によって置換されていてもよい。

【0010】また、R¹～R⁴のうちのヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシ低級アルキル基が好ましく、特にヒドロキシメチル基が好ましい。一方、アルコキシアルキル基としては、低級アルコキシ低級アルキル基が好ましく、特にメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基などが好ましい。このR¹～R⁴は、たがいに同一であってもよいし、異なっていてもよいが、その少なくとも2個は、前記ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、残りは水素原子であることが必要である。

【0011】この一般式(I)で表わされるベンゾグアミン誘導体又はそのオリゴマーとしては、1個のアミノ基がヒドロキシアルキル基及びアルコキシアルキル基の中から選ばれた置換基2個で置換されていてもよいし、2個のアミノ基のそれぞれが、ヒドロキシアルキル基及びアルコキシアルキル基の中から選ばれた置換基1

個以上で置換されていてもよいが、後者の方が好ましい。前記一般式(I)のベンゾグアミン誘導体又はそのオリゴマーは、上記の置換基に加えて、さらにカルボキシル基やアシリル基などの置換基を有していてもよい。このような置換基は、R、R¹、R²、R³及びR⁴のいずれに存在していてもよい。

【0012】このような化合物の例としては、メトキシメチル化ベンゾグアミン[サイメル1123、三井サイアミッド社製(以下、同様)]、メトキシメチル化ブトキシメチル化ベンゾグアミン(サイメル1123-10)、ブトキシメチル化ベンゾグアミン(サイメル1128)、カルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアミン(サイメル1125-80)、ベンゾグアミンの低核体(三和ケミカル社製、BX55H)などが挙げられる。これらの中で、特にカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアミン(サイメル1125-80)が好ましい。本発明においては、この(A)成分のベンゾグアミン誘導体又はそのオリゴマーは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0013】本発明組成物においては、(B)成分として、硫黄含有酸残基をもつ無機酸又は有機酸が用いられる。上記硫黄含有酸残基をもつ無機酸としては、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸などが挙げられるが、特に硫酸が好ましい。一方、硫黄含有酸残基をもつ有機酸としては、有機スルホン酸がある。また、それらのエステルとしては、有機硫酸エステル、有機亜硫酸エステルなどがある。これらの中で、特に有機スルホン酸、例えば、一般式



(式中のR⁵は、置換基を有しない若しくは有する炭化水素基、Xはスルホン酸基である)で表わされる化合物が好ましい。

【0014】上記一般式(II)において、R⁵の炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、この炭化水素基は、飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。また、置換基としては、例えばフッ素原子などのハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基などが挙げられ、これらの置換基は1個導入されていてもよいし、複数個導入されていてもよい。

【0015】R⁵の炭化水素基は、芳香族炭化水素基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基などでもよいが、これらの中で特にフェニル基が好ましい。また、これらの芳香族炭化水素基の芳香環には、炭素数1～20のアルキル基を1個又は複数個結合していてもよい。上記炭素数1～20の炭化水素基は飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、また、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。そのほか、この芳香

環は、フッ素原子などのハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基などの置換基の1個又は複数個で置換されていてもよい。このような有機スルホン酸としては、レジストパターン下部の形状改善効果の点から、特にノナフルオロブタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸又はそれらの混合物が好適である。

【0016】本発明組成物においては、この(B)成分の無機酸、有機酸又はこれらのエステルは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その配合量は、使用する酸の種類により異なるが、前記(A)成分100重量部に対し、通常0.1~10重量部、好ましくは1~8重量部の範囲で選ばれる。

【0017】本発明組成物において用いられる有機溶剤としては、前記(A)成分及び(B)成分を溶解しうるものであればよく、特に制限はない。このようなものとしては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらの有機溶剤の使用量については特に制限はないが、前記(A)成分と(B)成分の合計濃度が5~20重量%程度になるように用いるのが好ましい。

【0018】本発明組成物には、所望により、塗布性の向上やストリエーション防止のための界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤としては、サーフロンSC-103、SR-100(旭硝子社製)、EF-351(東北肥料社製)、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-98、フロラードFc-430、フロラードFc-176(住友3M社製)などのフッ素系界面活性剤が挙げられ、その添加量は、組成物の固形分に対して、2000ppm未満の範囲で選ぶのがよい。

【0019】本発明のリソグラフィー用下地材組成物は、ネガ型、ポジ型を問わず、アルカリ水溶液を用いて現像できるものであればどのようなレジストでも利用することができる。このようなレジストの例としては、ナ

フトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、架橋剤、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジストなどがあるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0020】本発明のリソグラフィー用下地材組成物の好適な使用方法の1例について説明すると、先ず、例えば基板上に、本発明の組成物をスピナーなどにより回転塗布したのち、100~300°Cの温度で加熱処理し、0.05~0.5μmの膜厚の下地材層を形成する。この温度で本発明の組成物は架橋反応を起し、アルカリ溶液に対して不溶となる。このようにして下地材層を形成したのち、この上にレジスト層をスピナーなどにより回転塗布し、乾燥してレジスト層を設ける。次いでこれに、例えば縮小投影露光装置などにより、KrF又はArFエキシマレーザー光などの放射線を所望のマスクパターンを介して照射する。次に、加熱処理を行い、これを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液を用いて現像処理すると、ポジ型であれば露光部分が、ネガ型であれば未露光部分が選択的に溶解除去されて、マスクパターンに忠実なレジストパターンが形成される。

【0021】

【発明の効果】本発明のリソグラフィー用下地材組成物は、基板とレジスト層との間に設けることで、より微細な加工のためにエキシマレーザー光や電子線、X線などを光源として用いても、パターン下部に発生する裾引きやくびれなどの現象を起こすことなく、基板に対して断面形状が矩形のレジストパターンを与えることができ、ホトレジスト膜の薄膜化に対応した高エッチレートを有するという長所がある。

【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0023】実施例1

サイメル1125-80(三井サイアナミッド社製、カルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミンの商品名)100g、ドデシルベンゼンスルホン酸5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル950gに溶解し、下地材溶液を調製した。シリコンウェーハ上に上記下地材溶液をスピナー塗布し、90°Cで90秒間乾燥処理を行い、次いで180°Cで5分間加熱し、厚さ1000Åの下地材層を形成した。次

に、上記下地材層上に化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-P034」又は化学増幅型ネガ型ホトレジスト「TDUR-N908」(いずれも東京応化工業社製)からなる膜をそれぞれ別々のウエーハ上に形成した。それぞれのウエーハに対し、マスクパターンを介して縮小投影露光装置ニコンNSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて露光したのち、ホットプレート上で130°Cにて90秒間加熱処理を行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像処理し、純水にて洗浄することによりホトレジストパターンを得た。得られたそれぞれのレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、全てのレジストパターン下部の断面はいずれも垂直であった。

【0024】実施例2

実施例1において、下地材溶液中のドデシルベンゼンスルホン酸に代えてメタンスルホン酸を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、レジストパターン下部の断面はいずれも垂直であった。

【0025】実施例3

実施例1において、下地材溶液中のドデシルベンゼンスルホン酸に代えてノナフルオロブタンスルホン酸を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、レジストパターン下部の断面はいずれも垂直であった。

【0026】実施例4

実施例1において、下地材溶液中のドデシルベンゼンスルホン酸に代えてベンゼンスルホン酸・一水和物を用い、添加量を3.5gとし、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」又は「TDUR-P034」を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、レジストパターン下部の断面はいずれも垂直であった。

【0027】実施例5

実施例1において、下地材溶液中のドデシルベンゼンスルホン酸に代えて2-ナフタレンスルホン酸・一水和物を用い、添加量を3.5gとし、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-P034」を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、レジストパターン下部の断面は垂直であった。

【0028】実施例6

実施例1において、下地材溶液中のドデシルベンゼンスルホン酸に代えて1,2-エタンジスルホン酸を用い、添加量を3.5gとし、化学増幅型ポジ型ホトレジスト

「TDUR-DP604」を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、レジストパターン下部の断面は垂直であった。

【0029】実施例7

実施例1において、下地材溶液中のドデシルベンゼンスルホン酸の代りに硫酸を用い、添加量を3.5gとし、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」を用いた以外は、同様の方法でホトレジストパターンを得た。得られたパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、レジストパターン下部の断面は垂直であった。

【0030】実施例8

BX-55H(三和ケミカル社製、グアナミンオリゴマーの商品名)1g、トリフルオロメタンスルホン酸0.1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル24gに溶解し、下地材溶液を調製した。シリコンウエーハ上に上記下地材溶液をスピナー塗布し、150°Cで90秒間加熱し、膜厚1000Åの下地材層を形成した。次に、上記下地材層上に化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TArF-6a-37」(東京応化工業社製)からなる膜を形成させた。上記ウエーハに対して、ArF露光装置を用いて露光した後、ホットプレート上で110°Cにて90秒間加熱処理を行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理し、純水にて洗浄することによりホトレジストパターンを得た。得られたホトレジストパターンをマスクとして、エッチング装置OAPM-406(東京応化工業社製)を用いて、エッチャントCF₄/O₂(95/5)、圧力200mTorr、ステージ温度20°C、高周波出力300Wにてエッチング処理をし、そのときのホトレジスト膜及び下地材層のエッチングレート(Å/min)を測定したところ、ホトレジスト膜「TArF-6a-37」は814Å/minであり、下地材層は447Å/minであった。これから選択比(ホトレジスト層のエッチングレート/下地材層のエッチングレート)を求めたところ1.82であった。

【0031】比較例1

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン60g及びサイメル1125-80(三井サイアミッド社製)60gをプロピレングリコールモノメチルエーテル1200gに溶解し、下地材溶液を調製した。この下地材溶液を、シリコンウエーハ上にスピナー塗布し、90°Cで90秒間加熱し、さらに180°Cで90秒間加熱することにより、厚さ1000Åの下地材層を形成した。次に、上記下地材層上に化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-DP604」、化学増幅型ポジ型ホトレジスト「TDUR-P034」又は化学増幅型ネガ型ホトレジスト「TDUR-N908」(いずれも東京応化工業社製)からなる膜をそれぞれ別々の基板に形成した。

それぞれの基板に対し、マスクパターンを介して縮小投影露光装置ニコンNSR-2005EX8A（ニコン社製）を用いて露光したのち、ホットプレート上で130°Cにて90秒間加熱処理を行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像処理し、純水にて洗浄することでホトレジストパターンを得た。得られたそれぞれのレジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、ポジ型ホトレジストから得られたパターンについては、レジストパターン下部に据引きが認められ、ネガ型ホトレジストから得られたパターンについては、レジストパターン下

部にくびれが認められた。

【0032】比較例2

ヘキサメトキシメチルメラミン100g、デシルベンゼンスルホン酸5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル950gに溶解し、下地材溶液を調製した。この下地材溶液を用いて、比較例1と同様の操作でホトレジストパターンを得た。得られたそれぞれのパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）により観察したところ、定在波の影響が大きく、所望の線幅のレジストパターンは得られなかった。